



Etude des réactions physico-chimiques à l'interface liquide physiologique/verre bioactif

D. Durin

► To cite this version:

D. Durin. Etude des réactions physico-chimiques à l'interface liquide physiologique/verre bioactif.
2004. in2p3-00023649

HAL Id: in2p3-00023649

<https://hal.in2p3.fr/in2p3-00023649>

Submitted on 25 Jan 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

RAPPORT DE STAGE JANUS

***Etude des réactions physico-chimiques à
l'interface liquide physiologique/verre
bioactif***

par

Dimitri Durin

Responsables de stage : **Edouard JALLOT**
Geoffroy GUIBERT

Septembre 2004

Remerciements

Je remercie sincèrement monsieur Geoffroy Guibert, doctorant, ainsi que monsieur Edouard Jallot, professeur des universités et responsable de l'équipe de Physique Nucléaire Appliquée aux Biomatériaux au Laboratoire de Physique Corpusculaire de Clermont-Ferrand - CNRS/IN2P3 UMR 6533, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et encadré judicieusement mon travail durant ce stage d'un mois.

Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe de Physique Nucléaire Appliquée aux Biomatériaux.

Je suis reconnaissant envers mademoiselle Hélène Fonvieille pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce stage.

Table des matières

Introduction.....	2
Partie 1 : Généralités sur le bioverre, un biomatériau.....	3
1. Les biomatériaux.....	3
2. Les bioverres.....	4
2. a. Généralités.....	4
2. b. Processus de fabrication.....	4
2. b. 1. <i>La confection à haute température</i>	4
2. b. 2. <i>La méthode sol-gel</i>	5
2. c. Technique de vaporisation de couches.....	6
2. d. Mécanismes de la bioactivité et liaison avec l'os.....	7
Partie 2 : La méthode analytique PIXE.....	9
1. Principe.....	9
2. Le bruit de fond.....	10
2. a. Rayonnement de freinage (Bremsstrahlung).....	10
2. a. 1. <i>Pour les projectiles</i>	10
2. a. 2. <i>Pour les électrons secondaires</i>	11
2. b. La diffusion Compton.....	11
2. c. Cas des échantillons isolants.....	12
2. d. Autres sources du bruit de fond.....	13
2. d. 1. <i>Les facteurs instrumentaux</i>	13
2. d. 2. <i>La diffusion Rutherford</i>	13
2. d. 3. <i>Le bruit de fond naturel</i>	13
3. Pics d'échappement et pics somme.....	13
3. a. Pics d'échappement.....	13
3. b. Pics somme.....	13
4. Dispositif expérimental.....	14
4. a. Production du faisceau.....	14
4. b. La chambre d'analyse.....	15
4. c. Le porte-échantillon et la mesure du courant.....	15
4. d. Le filtre et le détecteur.....	15
Partie 3 : Analyse des résultats et interprétations.....	17
1. Description de la méthode d'analyse.....	17
2. Interprétations des résultats.....	21
2. a. Bioactivité du bioverre.....	21
2. b. Rôle du magnésium.....	24
2. c. Influence de l'aluminium.....	25
Conclusion.....	27
Bibliographie.....	28

Introduction

Les biomatériaux peuvent être utilisés en tant que substituts osseux ou comme revêtements prothétiques. Ils se déclinent en quatre types : les métaux et les alliages, les polymères, les céramiques, et les matériaux naturels (corail, nacre,...). Notre étude porte sur la famille des céramiques, et plus particulièrement sur les céramiques bioactives (hydroxyapatites, bioverres). Celles-ci permettent la création d'un lien chimique entre le matériau et les tissus organiques. Cette liaison résulte d'une bioactivité caractérisée par une succession de réactions physico-chimiques (dissolution, précipitation) à l'interface implant / tissu receveur. Les biomatériaux doivent être dotés d'un ensemble de propriétés mécaniques et physico-chimiques aussi proches que possible des propriétés du tissu au niveau duquel il est implanté. Ainsi le biomatériau ne doit pas introduire de toxicité, ni de réactions néfastes (réactions immunitaires, rejets ou carcinogénicité). [1]

Les propriétés de bioactivité des bioverres dépendent de leur composition chimique, en particulier des proportions en dioxyde de silicium (SiO_2) et en oxyde de calcium (CaO). A ces fins, nous étudierons un bioverre de type A9 se trouvant dans le système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Notre analyse est dédiée à une étude du comportement *in vitro* de deux échantillons de bioverre, plongés dans un liquide physiologique de synthèse pendant différentes durées. Le premier spécimen nommé B2-3 est immergé pendant un temps très court qui sera considéré comme référence à $t = 0$ jour, tandis que le second noté B14-4 est plongé dans le liquide durant un temps $t = 30$ jours. Le grand intérêt de ces céramiques réside dans le fait qu'au contact du milieu vivant, elles développent rapidement une couche d'apatite en surface du bioverre, susceptible de combler les pertes osseuses en se liant avec les tissus receveurs.

Afin de mieux comprendre les propriétés de dissolution du revêtement et les réactions physico-chimiques conduisant à la formation de différentes couches en périphérie des bioverres, il est primordial d'analyser localement la distribution des éléments à l'interface matériaux/fluides biologiques. Dans ce cadre, nous réaliserons des cartographies chimiques de l'interface à l'échelle micrométrique à l'aide de la méthode d'analyse PIXE - RBS (Particle Induced X-ray Emission - Rutherford Backscattering Spectrometry). Cette étude doit permettre d'évaluer le rôle du silicium et de l'aluminium lors de la dissolution du matériau et le rôle du calcium, du phosphore et du magnésium lors de la formation d'une couche d'apatite à la périphérie du matériau.

J'ai réalisé ces travaux au sein de l'équipe de Physique Nucléaire Appliquée aux Biomatériaux du Laboratoire de Physique Corpusculaire de Clermont-Ferrand. Les activités de recherche de l'équipe sont orientées vers l'étude d'alliages métalliques et de céramiques bioactives comme substituts osseux ou revêtements prothétiques.

Nous organiserons cette étude en trois parties. La première reprend les généralités concernant les biomatériaux et plus précisément les bioverres. Le second chapitre est consacré aux méthodes d'analyses des échantillons. Enfin, la dernière partie regroupe les résultats et l'ensemble des interprétations des différentes études réalisées au cours du stage.

Généralités sur le bioverre, un biomatériau

1. Les biomatériaux

Les biomatériaux ont été développés afin de préserver l'intégrité et le confort de vie des personnes souffrant de déficiences fonctionnelles graves, ou victimes de blessures. Leur développement a pour objectif la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle capables de suppléer les fonctions des organes lésés. Les biomatériaux recouvrent une grande variété d'applications médicales puisqu'ils peuvent être à la fois des matériaux de réparation des lésions tissulaires, des matériaux implantables et être constitutifs de systèmes d'assistance extra corporelle. Ils ne se définissent pas par une nature particulière, mais par l'usage auquel on les destine : ils regroupent aussi bien des matériaux issus du génie de l'homme (métaux, alliages métalliques, céramiques, plastiques) que des matériaux d'origine naturelle (collagène, cellulose), mais aussi des matériaux d'un nouveau type associant l'un des matériaux précipités à une matrice biologique. La conférence de Consensus, réunie à Chester (Grande-Bretagne) à l'initiative de la Société des Biomatériaux les 3 et 4 mars 1986, a permis de définir un biomatériau comme : « un matériau non vivant utilisé et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques ». [2]

Les principales applications des céramiques concernent les prothèses orthopédiques et la chirurgie dentaire et maxillo-faciale (recouvrement, matériau de comblement, substitut osseux). Des implants, comme certaines céramiques, peuvent être progressivement résorbés et remplacés par de l'os néoformé. Ainsi les principales qualités requises pour ces matériaux sont la bioréactivité (développement d'une liaison entre le biomatériau et le tissu osseux existant) et la possibilité de former un tissu osseux présentant des caractéristiques biomécaniques optimales.

Afin de comprendre les liaisons biologiques établies entre l'implant et le tissu receveur, il faut savoir que le squelette humain est composé de cellules osseuses et d'une matrice extracellulaire, constituée d'une matrice minérale (85% d'hydroxyapatite, qui est un phosphate de calcium) et diverses protéines (dont le collagène). Les biomatériaux de synthèse actuellement utilisés ou en développement sont des céramiques de phosphate de calcium, des carbonates de calcium naturels constituant le corail, et des polymères de nature variée qui peuvent être utilisés seuls ou en association avec des céramiques en phosphate de calcium. Actuellement, ces céramiques doivent être mises en forme par un procédé nommé frittage (il consiste à agglomérer les poudres en les traitant en température et en appliquant simultanément une pression ou une charge).

Les limites des biomatériaux actuellement utilisés se situent au niveau de leurs qualités mécaniques. Ils ne peuvent être implantés que dans des sites anatomiques exposés à de faibles contraintes mécaniques. Le corail (carbonate de calcium) possède des propriétés ostéoconductrices (capacité à favoriser un lien biologique à l'interface os/implant) intéressantes mais son efficacité est controversée. Ces constatations ont conduit à la recherche de nouveaux matériaux et revêtements, parmi lesquels les bioverres. [3]

2. Les bioverres

2. a. Généralités

En 1970, Hench découvre les verres bioactifs. Ce sont des matériaux amorphes avec de faibles propriétés mécaniques, lesquelles orientent leurs applications en tant que revêtements prothétiques. La composition particulière qui instaure la bioactivité est basée sur quatre oxydes : 45% de SiO_2 , 24.5% de

Na_2O , 24.5% de CaO , et 6% de P_2O_5 [4]. Les verres bioactifs appartiennent à la famille des céramiques bioactives (comme l'hydroxyapatite et autres phosphates de calcium). Une fois implantés ils engendrent une série de réactions physico-chimiques se produisant à l'interface implant/tissu osseux. Ces réactions conduisent éventuellement à un lien interfacial chimique fort à travers une couche d'apatite (Ca-P) précipitée en milieu biologique. Ce type d'attache est appelé « fixation bioactive ».

Les propriétés de bioactivité des bioverres et leur vitesse de dissolution sont influencées par leur composition. La configuration de base d'un verre bioactif est $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$. Cependant, le rôle de certains éléments traces (Mg, Al, Sr,...), les différentes étapes dans le processus de dissolution et les réactions physico-chimiques conduisant à la bioactivité, restent encore mal comprises.

L'os adhère aux verres bioactifs grâce à la création d'un lien chimique. Cette réaction réalisée *in vivo* (ou *in vitro* pour les tests) va former une couche d'hydroxyapatite à la surface du matériau et ainsi sceller l'implant à l'os. La surface des verres bioactifs sert donc de support à la repousse osseuse. Ce mécanisme chimique se décompose bien évidemment en plusieurs étapes que nous détaillerons au niveau de la partie 1, paragraphe 2. d.

Même si certains caractères de la bioactivité d'un bioverre restent encore à découvrir, les techniques de fabrication de ces verres commencent à être bien maîtrisées. Il existe deux procédés d'élaboration des bioverres, que nous allons décrire :

- la confection à haute température
- la méthode sol-gel

2. b. Processus de fabrication

1) la confection à haute température

Le bioverre est dérivé d'un mélange de matériaux bruts inorganiques. Ce mélange est transformé en un liquide homogène, fondu complètement et dénué d'inclusions cristallines ou gazeuses, en le chauffant à une température située entre 1300°C et 1600°C selon la composition en oxydes. Ce liquide est alors transformé en une substance amorphe, solide, en augmentant progressivement sa viscosité à température ambiante, sans lui permettre pour autant de cristalliser.

Une fois que la composition du bioverre a été choisie, le mélange vitrifiable est placé à l'intérieur d'un four, dans un creuset en métal réfractaire (généralement en platine). En fait, la transformation d'un mélange hétérogène en un liquide homogène se produit en plusieurs étapes. A l'issue de ces dernières, le verre contient tout de même un grand nombre de bulles dues à la décomposition, entre autres, de carbonates. Dans le but d'homogénéiser cette masse fondue, une étape dite d'affinage est nécessaire.

Durant cette phase, la propriété principale est la viscosité du liquide fondu. Les bulles tendent à atteindre la surface du verre et rencontrent une résistance proportionnelle à la viscosité. Ainsi, une augmentation de température pouvant atteindre 1500°C permet la réduction de viscosité. Ensuite, le verre est homogène mais sa viscosité est trop basse pour qu'il puisse être utilisé.

Une autre phase s'impose, durant laquelle la température est réduite jusqu'à ce que le verre acquière la viscosité nécessaire. Il est ensuite réduit en poudre et refroidi dans des conditions contrôlées jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante. Il persiste, cependant, un certain degré d'hétérogénéité de la poudre. Ceci est principalement dû au fait que, techniquement, la fusion du verre est faite dans des creusets relativement petits (contenance : 1 kg). Aussi, un tel processus ne peut garantir la même homogénéité obtenue lors de la fusion dans des plus grands récipients de mélange [5].

2) la méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est sans doute le plus simple et le moins onéreux. La méthode est basée sur l'utilisation d'un sol obtenu à partir de précurseurs d'alkoxydes métalliques ou organométalliques. Ce sol, solution contenant des particules en suspension, polymérise à basse température pour former un gel humide. Celui-ci sera densifié par recuit thermique pour donner un produit inorganique sous forme de gel sec, de verre ou de polycristal [6].

Les atouts de la méthode sol-gel résident dans le fait que les produits finaux peuvent être très purs si le précurseur lui-même a été purifié. D'autre part, le processus chimique est mené à basse température, on parle de chimie douce, ce qui permet un meilleur contrôle de la cinétique de la réaction.

Le procédé sol-gel présente également l'avantage unique de permettre la préparation de produits de même composition sous des formes radicalement différentes comme des poudres, des fibres, des revêtements, des monolithes, en faisant varier seulement quelques conditions expérimentales [3].

En comparaison directe avec le traitement à haute température, les bioverres obtenus par la méthode sol-gel possèdent un plus faible module d'élasticité et une plus haute ductilité, leur conférant une meilleure résistance mécanique. De plus, les bioverres obtenus grâce à ce processus présentent un rendement supérieur de formation d'hydroxyapatite, ils sont plus bioactifs. Ceci est du à une homogénéité plus élevée mais également à une surface de contact plus importante, assurée par leur nanoporosité.

La figure 1 illustre la méthode de préparation des bioverres à l'aide du procédé sol-gel.

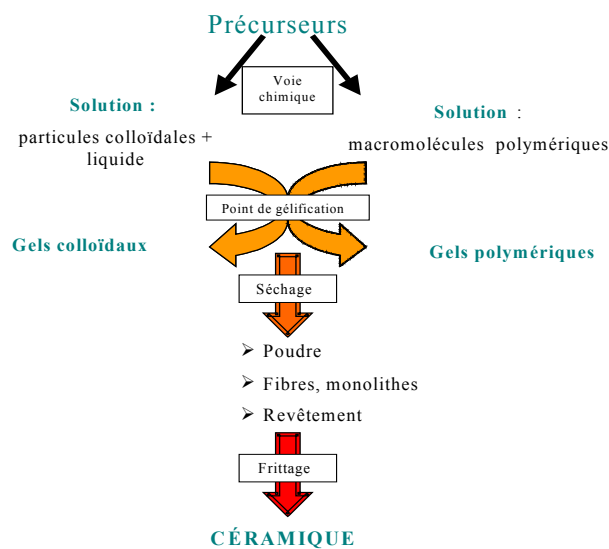


Figure 1 : Résumé du procédé sol-gel.

2. c. Technique de vaporisation de couches

Comme nous l'avons dit précédemment, les bioverres jouent le rôle de revêtement prothétique ; nous allons décrire la technique, grâce à laquelle le bioverre est fixé sur la prothèse orthopédique.

Selon la composition et les caractéristiques du matériau, plusieurs solutions de dépôt sont possibles. En particulier, la vaporisation thermique par torche à plasma, qui permet le dépôt de couches même sur des composants délicats comme les implants médicaux. Cette méthode possède plusieurs avantages tels qu'une rugosité superficielle élevée, la conservation de la stabilité thermique de l'implant, et la possibilité d'une structure de dépôt final lamellaire. Cependant, il convient de noter certaines limites telles qu'une adhérence moyenne implant/bioverre, d'où la nécessité de sabler l'implant pour accroître sa rugosité. Une légère modification de la composition chimique et la présence d'une non uniformité morphologique et cristalline existent aussi lors de la vaporisation du bioverre.

Les couches vaporisées par plasma remplissent plusieurs fonctions, par exemple la protection contre la corrosion et l'usure de l'implant, ou l'amélioration des propriétés d'adhésion entre les cellules de l'os et de l'implant.

Le processus de vaporisation consiste à injecter un flux de gaz, mélange de gaz inertes (Ar, He) et de gaz diatomiques (H_2 , N_2), dans une chambre où il est ionisé par un arc électrique, processus générant des températures de 10000°K à 30000°K. En traversant cet arc, le gaz est ionisé et devient un plasma à haute température. Puis, les matériaux à vaporiser sont injectés, sous forme de poudre, dans le jet de plasma. La poudre chauffée est fortement accélérée (entre 100 et 350 m.s⁻¹) vers le substrat sur lequel les particules perdent leur énergie cinétique et thermique, afin de constituer le dépôt vaporisé. Le passage très rapide des grains dans le plasma, entraînant leur fusion en surface, permet de produire une très forte liaison avec le substrat lors de l'impact.

En changeant la poudre utilisée et/ou les caractéristiques de la torche à plasma (courant d'arc électrique, tension de plasma, gaz de plasma, pourcentage de poudre...), les propriétés désirées (porosité, microstructure) sont obtenues [5].

2. d. Mécanismes de la bioactivité et liaison avec l'os

Une étude phénoménologique a été menée sur trois types de bioverres (différents par leur contenu en Al_2O_3 et F), dans le but de tester leur comportement chimique et biologique à l'interface avec l'os. Tranquilli-Leali *et al.* ont démontré que l'interaction entre le verre et l'os suivait le même processus pour les trois bioverres [14] :

1°) désagrégation des couches de verre de la part des ostéoclastes (= cellules de la résorption osseuse), produisant des profondeurs d'altération.

2°) suppression de certains ions du verre : Na^+ .

3°) reprécipitation localisée du Si et Al pour former du gel vitreux.

4°) échange de Ca, P, K et Mg à l'interface os/verre aidant à la croissance de cristaux de phosphate de calcium immergés dans le gel vitreux.

Des expériences menées sur des verres bioactifs en contact avec une solution de plasma sanguin, dans le cadre d'un projet coopératif entre la Station Expérimentale du Verre à Murano (Italie) et GSB (Gruppo di Studio Biovetri), ont mis en évidence les transformations physico-chimiques subies par le bioverre. Elles consistent en une séquence d'étapes complexes :

1°) échange rapide d'ions Na^+ et K^+ du verre avec les ions H^+ ou H_3O^+ de la solution.

2°) migration du Si soluble vers la solution, due à la rupture des liens Si-O-Si et formation de groupes Si-OH et Si-(OH)₄ à l'interface.

3°) condensation et repolymérisation des groupes de Si, avec formation d'une couche riche en SiO_2 sous forme de gel.

4°) migration des ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} à travers la couche de gel vitreux.

5°) formation d'un film riche en $CaO-P_2O_5$ sur le gel vitreux.

6°) croissance du gel vitreux par échange d'ions alcalins.

7°) croissance du film amorphe riche en $CaO-P_2O_5$ par incorporation des phosphates de calcium solubles de la solution.

8°) cristallisation du film amorphe $CaO-P_2O_5$ par incorporation d'anions OH^- , CO_3^{2-} ou F^- de la solution conduisant à la formation d'une couche mélangée d'hydroxyapatite, d'apatite carbonatée et de fluorapatite.

9°) agglomération et formation d'un lien chimique entre les cristaux d'apatite, les fibres de collagène et autres protéines produites par les ostéoblastes et fibroblastes.

Durant ces étapes, le bioverre subit une dégradation par hydrolyse : les éléments du bioverre interagissent avec les mêmes éléments naturellement présents dans l'os à travers un phénomène de migration réciproque pour stimuler la croissance d'une hydroxyapatite autologue [3], [5].

Les différentes réactions physico-chimiques à l'interface verre bioactif/fluide biologique sont résumés figure 2.

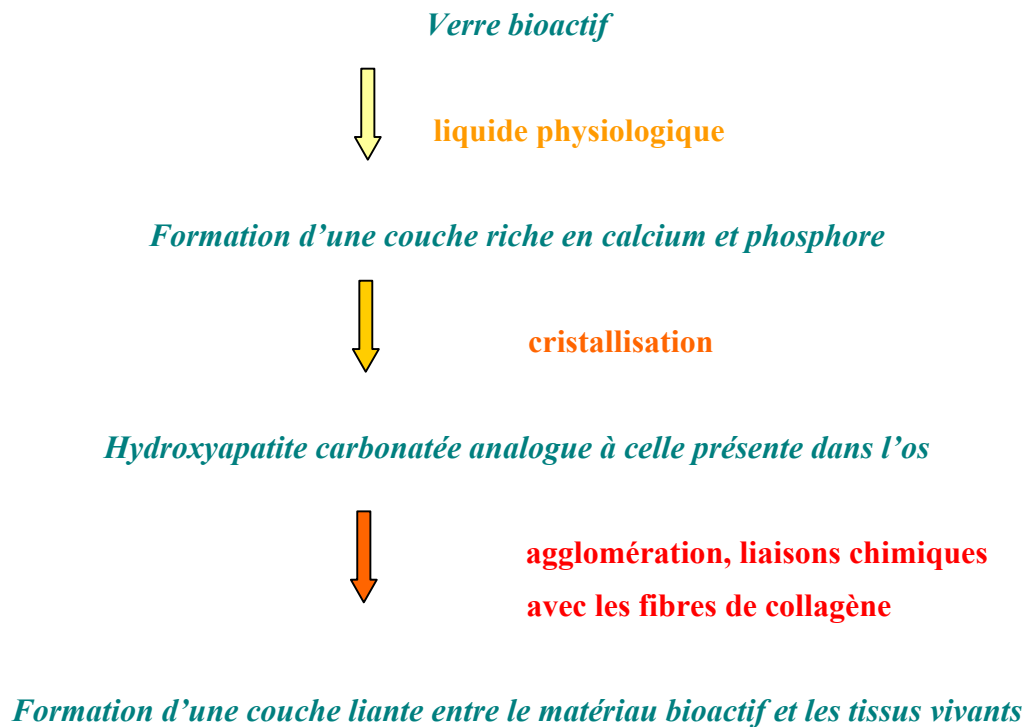


Figure 2: Résumé des réactions physico-chimiques à l'interface verre bioactif/fluide biologique.

Les caractéristiques de composition ci-après rendent la surface du verre très réactive quand elle est exposée à un milieu aqueux. Les bioverres doivent remplir trois conditions de composition essentielles, pour se distinguer des verres traditionnels non bioactifs :

- contenir moins de 60% molaire de SiO_2 afin d'éviter la formation de capsules fibreuses non adhérentes, entraînant une non-bioactivité. Augmenter la quantité de SiO_2 réduit, entre autres, le taux d'échanges d'ions (un tel pourcentage de SiO_2 induit une cinétique de réaction lente telle que le film riche en phosphate de calcium ne se reforme pas).
- contenir une quantité élevée de Na_2O et CaO : ceux-ci permettent un échange rapide de cations à l'interface et une repolymérisation rapide du Si à la surface.
- avoir une proportion élevée de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, afin d'obtenir par super-saturation, sur le gel vitreux, un film multivalent riche en phosphate de calcium.

Des études ont montré qu'une substitution partielle ou totale du K par le Na n'affaiblissait pas la formation d'un lien os/verre bioactif. Ceci suggère que le rôle de ces deux éléments, dans la formation du lien, est très similaire. Par contre, la substitution du Mg par le Ca diminue la formation du lien, ce qui est dû à la sensibilité de l'ostéogenèse au rapport CaO/Mg et au fait que le magnésium joue un rôle spécifique très important lors des premières phases de la croissance osseuse.

La vitesse de biodégradation donc la réactivité chimique de la surface du verre sont influencées par les quantités en SiO_2 , CaO et Al_2O_3 . La présence de forts pourcentages de Na_2O , avec l'oxyde K_2O et une quantité limitée de Al_2O_3 permet de doser la résistance hydrolytique du verre [3], [5].

Partie 2

La méthode analytique PIXE

1. Principe

La méthode analytique PIXE (Particle Induced X-ray Emission) est essentiellement une méthode d'analyse fondée sur la spectrométrie de rayons X produits par des faisceaux de particules chargées, issus d'accélérateurs.

Comme l'indique la figure 2, l'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau de particules chargées, généralement des protons, fortement énergétiques (\approx MeV). Quand une particule interagit avec un atome, elle peut éjecter un électron d'une couche profonde (niveau K par exemple). Celui-ci est immédiatement remplacé par un autre électron venant de la couche supérieure (niveau L ou M par exemple) avec émission d'un photon X. Ce dernier électron peut à son tour être remplacé par un autre électron venant de la couche plus externe, avec émission d'un second photon appartenant à la raie L ou M..., ces phénomènes se traduisent par un réarrangement du cortège électronique. Le spectre obtenu est caractéristique de l'atome [7].

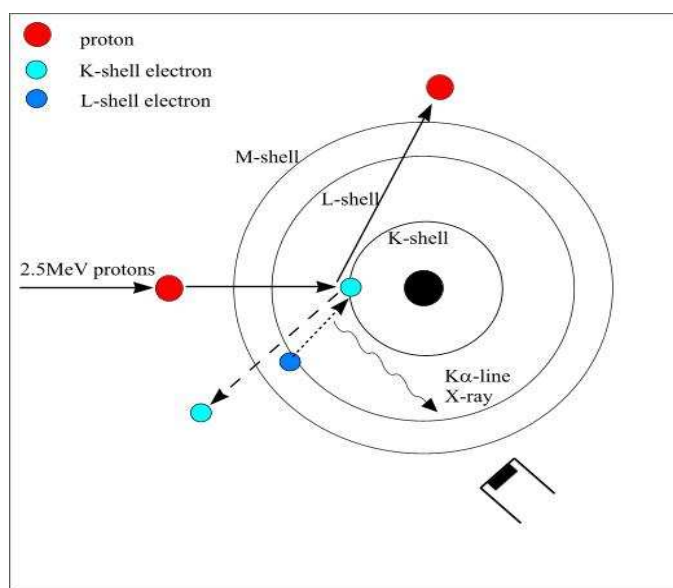


Figure 3 : Principe de l'ionisation. Interaction proton-électron.

Les photons X émis sont récoltés à l'aide d'un détecteur à semi-conducteur de type Si(Li) ou Ge, ils ionisent les atomes de Si (ou de Ge) et engendrent une différence de potentiel dans le détecteur, par la suite transformée en signaux électriques. Ces derniers sont alors traités par un micro-ordinateur afin d'obtenir un spectre. Le spectre des rayons X émis permet de déterminer le numéro atomique des atomes émetteurs et leur quantité. Le spectre est constitué d'un fond continu sur lequel viennent se superposer des pics caractéristiques des rayons X correspondant aux éléments chimiques, présents dans l'échantillon (analyse qualitative). Après soustraction du rayonnement continu, la mesure du nombre de rayon X détectés dans chaque raie correspond à une énergie donnée, proportionnelle à la concentration de l'élément (analyse quantitative).

Pour calculer la concentration, il est nécessaire d'estimer le nombre de photons théoriques émis par la cible, en tenant compte des paramètres expérimentaux, instrumentaux et physiques. Le spectre est calculé

à l'aide du logiciel GUPIX en réalisant une comparaison, grâce à la méthode des moindres carrés, avec le spectre expérimental. La concentration retenue, d'un élément présent dans l'échantillon, est celle où le spectre théorique se superpose au spectre expérimental. Ainsi la concentration peut être déterminée de manière absolue.

L'avantage de la méthode PIXE est son aspect multi-élémentaire, sa grande sensibilité de détection ($\approx \mu\text{g/g}$), et la réalisation de cartographies chimiques élémentaires.

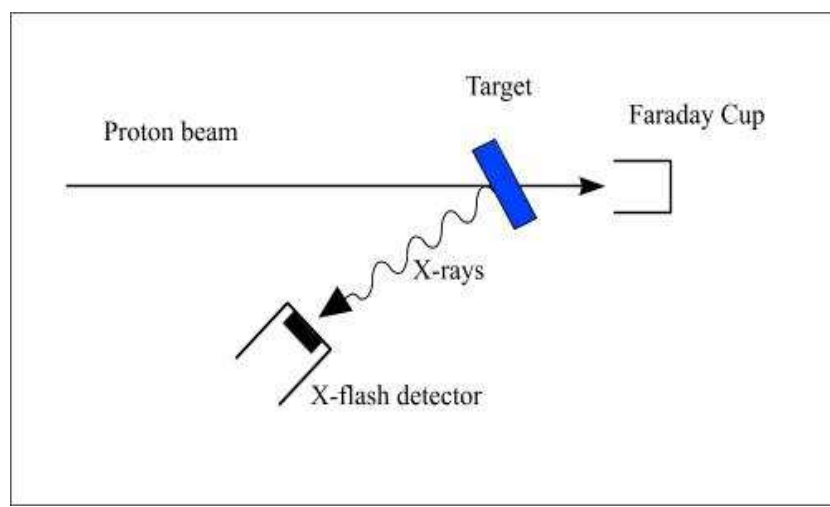


Figure 4 : Schéma du principe de l'analyse PIXE et de la détection des photons X.

2. Le bruit de fond

Lors d'une irradiation d'un échantillon par une particule chargée de nombreux phénomènes d'émission de rayonnement continu X se superposent aux pics des photons caractéristiques et se retrouvent comptabilisés dans le spectre total. L'analyse des mécanismes de production du rayonnement continu permettra de réduire son intensité [8].

2. a. Rayonnement de freinage (Bremsstrahlung)

1) pour les projectiles

Ce phénomène que l'on appelle rayonnement de freinage, ou Bremsstrahlung, entre en jeu pour l'ensemble des particules chargées ; seule une différence réside sur le plan quantitatif. En effet, l'intensité du rayonnement de freinage est proportionnelle au carré de l'accélération ; l'intensité du bremsstrahlung produit par les protons est de l'ordre de $(1836)^2$ fois moins intense que celle produite par les électrons, contribuant ainsi à la grande sensibilité de la méthode PIXE. Le bremsstrahlung peut être modélisé de la manière suivante : lorsqu'un électron, par exemple, passe suffisamment près d'un noyau, le champ électrique du noyau va dévier la trajectoire de l'électron ou de la particule chargée en général. Chaque modification de trajectoire est accompagnée de l'émission d'un photon (à cause de la conservation de la quantité de mouvement). Plus l'électron passe près du noyau, plus la trajectoire va être déviée, plus l'énergie du photon sera grande [7], [9].

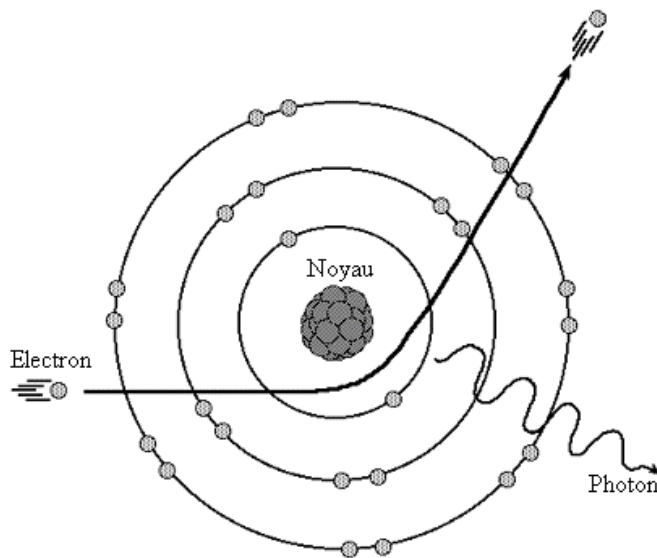


Figure 5 : Principe du rayonnement de freinage (Bremsstrahlung)

De même, la collision des protons énergétiques avec les électrons libres est accompagnée de l'émission du rayonnement de freinage. Si les électrons cible sont pratiquement au repos, ce processus est désigné comme le rayonnement de freinage électron-proton ou rayonnement de freinage suprathérmal de proton [10].

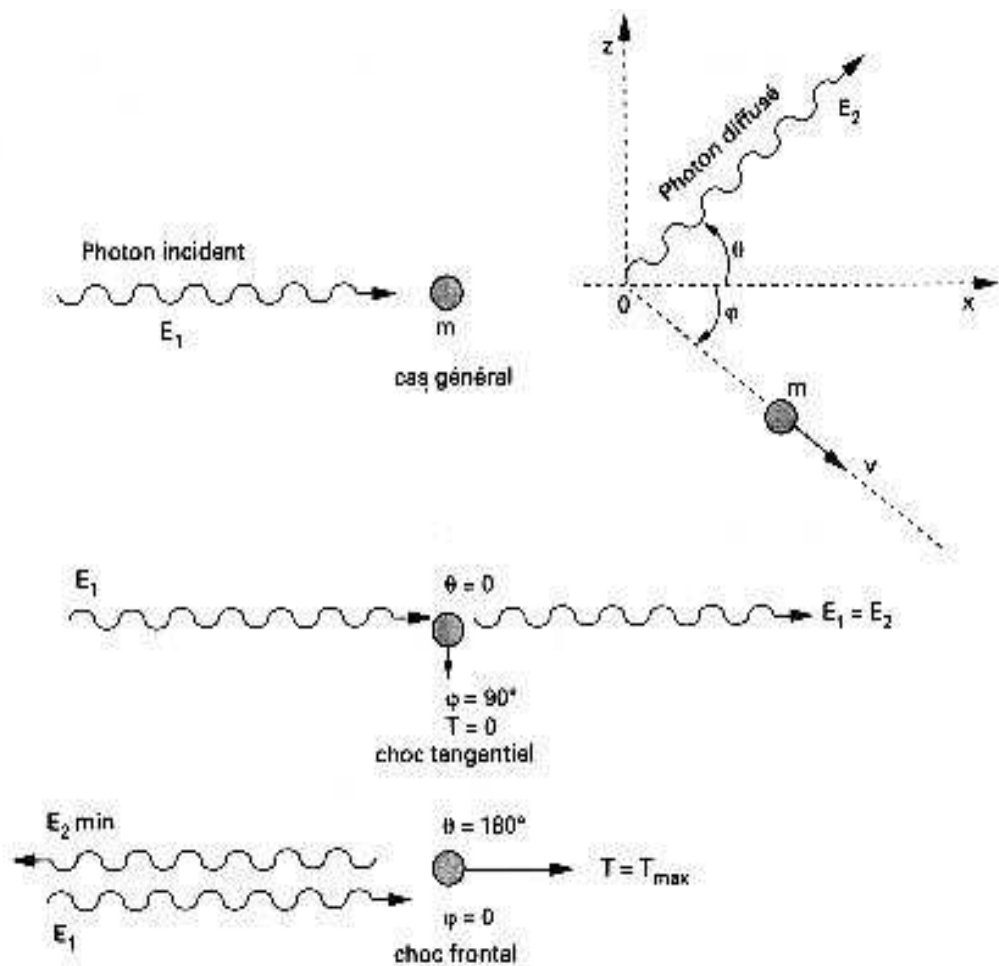
2) pour les électrons secondaire

Lorsque les projectiles éjectent des électrons des atomes de la cible, ces électrons secondaires subissent à leur tour des interactions avec les atomes de l'échantillon en perdant leurs énergies. Lors de leurs trajets dans la cible, ils sont ralentis par interaction Coulombienne avec les noyaux atomiques et donne aussi naissance à un rayonnement continu de basse énergie [7].

2. b. La diffusion Compton

L'effet Compton caractérise la diffusion inélastique des photons X et γ générés dans l'échantillon. Le photon cède une partie de son énergie à un électron. Quand l'énergie du photon atteint une valeur d'environ 15 keV, un plateau dû à la diffusion Compton commence à apparaître sur le spectre d'émission X [7].

La diffusion Compton concerne les électrons moins liés, voire libres. L'électron cible est expulsé dans une direction donnée: c'est l'électron Compton. Le photon incident est quant à lui, diffusé dans une direction qui fait un certain angle avec la direction de l'électron Compton. Lorsque l'énergie du photon incident croît, l'énergie emportée par l'électron Compton devient de plus en plus importante par rapport à celle du photon diffusé [11].



Effet Compton : cas général et cas extrêmes

Figure 6 : Effet Compton

2. c. Cas des échantillons isolants

Dans le cas des échantillons épais isolants ou peu conducteurs, la région bombardée de la cible par des protons devient chargée positivement. Le champ électrique induit par cette charge accélère les électrons libres en augmentant l'intensité d'émission continue sur le spectre de rayons X jusqu'aux énergies des rayons X de 20 à 30 keV. Ce bruit de fond continu réduit non seulement la sensibilité de détection, mais masque aussi les raies de faibles intensités des rayons X caractéristiques des éléments présents à l'état de trace dans l'échantillon.

L'accumulation des charges électriques continue jusqu'à ce que le champ électrique à l'intérieur de l'échantillon atteigne la limite de claquage.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour éliminer ces charges déposées sur des échantillons épais et isolants :

La première méthode consiste à irradier l'échantillon par des électrons de faible énergie produits par un filament chauffé pour neutraliser la charge piégée pendant l'irradiation par les protons.

La seconde méthode, plus couramment utilisée, consiste à déposer à la surface de l'échantillon une couche mince et conductrice (ex : C et Au) d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres [7].

2. d. Autres sources du bruit de fond

1) les facteurs instrumentaux

Sur le spectre de rayons X, les raies d'émission peuvent être dissymétriques se traduisant par la présence d'une traînée du côté des basses énergies des pics caractéristiques. Cette traînée est due à la collection incomplète des charges dans la zone morte du détecteur et à la présence de pics radiatifs Auger situés en général à quelques centaines d'eV avant les raies $K\alpha$ et $K\beta$ de chaque élément. Ce bruit de fond ne peut être évité. Il est alors souvent difficile de détecter des éléments à l'état de trace lorsqu'ils ont un numéro atomique inférieur à celui d'un élément majeur. La connaissance de cette traînée est nécessaire pour le programme de traitement des spectres PIXE afin d'avoir une description adéquate des profils des raies d'émission nécessaire à la déconvolution des spectres [7].

2) la diffusion Rutherford

Une autre source de bruit de fond à haute énergie dans le spectre des rayons X peut provenir des réactions nucléaires provoquées par les interactions entre des protons rétrodiffusés et les éléments, soit du filtre, soit de la fenêtre d'entrée du détecteur. Ce bruit de fond peut être de grande intensité à cause du grand angle solide du détecteur de capture. Il est très important en regard de l'intensité des rayons X caractéristiques de l'échantillon [7].

3) le bruit de fond naturel

Les rayons cosmiques et γ émis par les radioéléments naturels (^{40}K) présents dans les murs de béton provoquent un bruit de fond dans le spectre de rayons X [7].

3. Pics d'échappement et pics somme

3. a. Pics d'échappement

Ce type de pic résulte de l'échappement des rayons X du silicium et germanium suite aux interactions photoélectriques près de la surface du détecteur. Lorsqu'un photon X pénètre dans un détecteur à semi-conducteur tel que le silicium ou le germanium, il est totalement absorbé par effet photoélectrique sur un niveau profond. Cette absorption photoélectrique est suivie, soit d'une émission Auger, soit d'une émission radiative. Dans ce dernier cas, une partie de l'énergie initiale est perdue. Cette partie correspond à l'énergie du photon émis.

Bien que l'intensité des pics d'échappement soit en générale inférieure à 1% de celle des pics caractéristiques, ils peuvent être confondus avec les pics caractéristiques d'un élément non présent ou en très faible quantité dans l'échantillon.

La probabilité d'échappement augmente quand l'énergie des photons X entrant dans le détecteur diminue jusqu'aux discontinuités d'absorption du niveau K des éléments Si ou Ge [7].

3. b. Pics somme

Lorsque deux impulsions associées à deux photons X de même énergie caractéristique d'un élément présent en forte concentration arrivent quasi simultanément dans le détecteur, il apparaît alors sur le spectre d'émission X une augmentation de l'intensité du rayonnement continu, s'étalant depuis l'énergie du rayonnement caractéristique au double de cette énergie, jusqu'à une valeur correspondante au pic de la somme des deux énergies confondues. On peut avoir des effets d'empilement du continuum jusqu'aux énergies correspondantes à $K\alpha+K\alpha$, $K\alpha+K\beta$ et $K\beta+K\beta$ pour le spectre K par exemple. Ces empilements se traduisent par une augmentation du fond continu pénalisant la limite de détection [7].

4. Dispositif expérimental

4. a. Production du faisceau

L'obtention du faisceau de proton est réalisée à l'aide d'un accélérateur de particules du type Van de Graaff. L'accumulation de charges positives à l'aide d'une courroie permet d'obtenir des potentiels très élevés qui accélèrent les ions positifs formant le faisceau.

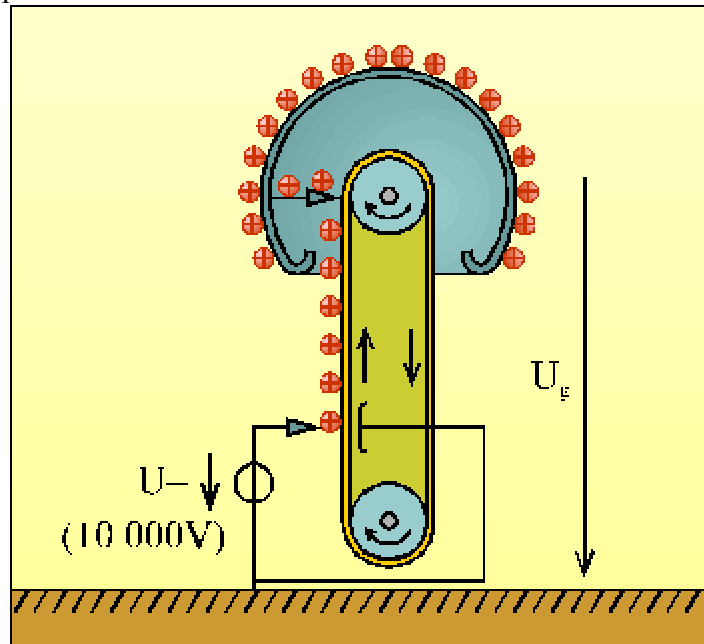


Figure 7 : Accélérateur de type Van de Graaf

Un des aspects important du fonctionnement de l'accélérateur est la double focalisation du faisceau d'ions. Un aimant permet de dévier les particules chargées suivant un rayon de courbures qui dépend de l'énergie de la particule.

Ce système de déviation, associé à une fente de tantale, permet d'obtenir des ions d'énergie $E \pm \Delta E$. Ensuite, ils subissent une focalisation spatiale, à l'aide d'un doublet de quadripôles, afin de resserrer le faisceau.

4. b. La chambre d'analyse

La chambre d'analyse (figure 7) est le dispositif central pour l'expérimentateur. Elle possède de nombreuses ouvertures consacrées à la disposition des détecteurs, l'arrivée du faisceau, l'unité de déplacement de l'échantillon, la cage Faraday, la mesure du vide, la mise à l'air et le groupe de pompage. Au cours de l'irradiation, il règne dans la chambre d'analyse un vide de 10^{-6} mbar. Un microscope optique permet d'observer l'échantillon à analyser [8].

4. c. Le porte-échantillon et la mesure du courant

La méthode d'analyse PIXE ne permet pas de détecter les éléments légers C, O, H, N, car leurs énergies de liaison sont trop faibles.

L'analyse élémentaire quantitative par spectrométrie de rayons X nécessite la connaissance de la charge totale déposée sur la cible. La détermination de cette charge se fait soit directement à l'aide du dispositif doigt tournant/cage de Faraday ou bien à l'aide de la spectrométrie RBS.

Le spectre de rétrodiffusion des protons sur la cible, lors de l'irradiation, est obtenu à l'aide d'un détecteur à barrière de surface.

La modélisation du spectre RBS à l'aide d'un logiciel R.U.M.P.I.N renseigne sur la charge déposée, par le faisceau de protons, sur l'échantillon. Ce paramètre est nécessaire à la quantification.

Le principe de la méthode RBS, employée pour déterminer la charge effectivement déposée sur nos cibles minces, sera présenté dans la partie résultats et interprétations.

4. d. Le filtre et le détecteur

Le filtre, placé entre le détecteur et la cible, est utilisé afin de réduire le phénomène d'empilement qui apparaît lorsque la concentration d'un élément est importante. De nombreux photons arrivent simultanément sur le détecteur, ceux qui arrivent dans un laps de temps inférieur au temps mort du dispositif sont considérés comme appartenant à un seul photon. L'emploi possible d'un « funny filter » aluminium, filtre percé en son centre, diminue le phénomène d'empilement en stoppant une partie des rayons X de faibles énergies. L'épaisseur de ce filtre doit être connue avec précision au μm près, afin que le logiciel GUPIX puisse prendre en considération la totalité des rayons X émis et déterminer la concentration avec précision.

Le détecteur utilisé lors de l'irradiation, est du type semi-conducteur, dopé au lithium : il est constitué de deux semi-conducteurs de dopages différents qui, lorsqu'ils sont en contact créent une jonction ou zone de charge d'espace. L'objectif de cette jonction est la création d'un champ électrique à l'intérieur du détecteur, champ électrique qui est renforcé si la jonction est polarisée en inverse. Ainsi ce champ empêche ou limite la circulation des charges intrinsèques et limite le bruit de fond. Lorsqu'une particule interagit dans cette zone de charge, elle crée des paires électron-trou, provoquant une impulsion dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon incident. Cette impulsion est ensuite traitée à l'aide d'un pré-ampli et d'un ampli combinés à un micro-ordinateur afin de mettre en forme un spectre.

Contrairement aux particules chargées où l'efficacité est de 100%, les radiations ionisantes non chargées telles que les rayons X et γ , subissent des interactions inélastiques importantes dans le détecteur avant que la détection soit possible [8].

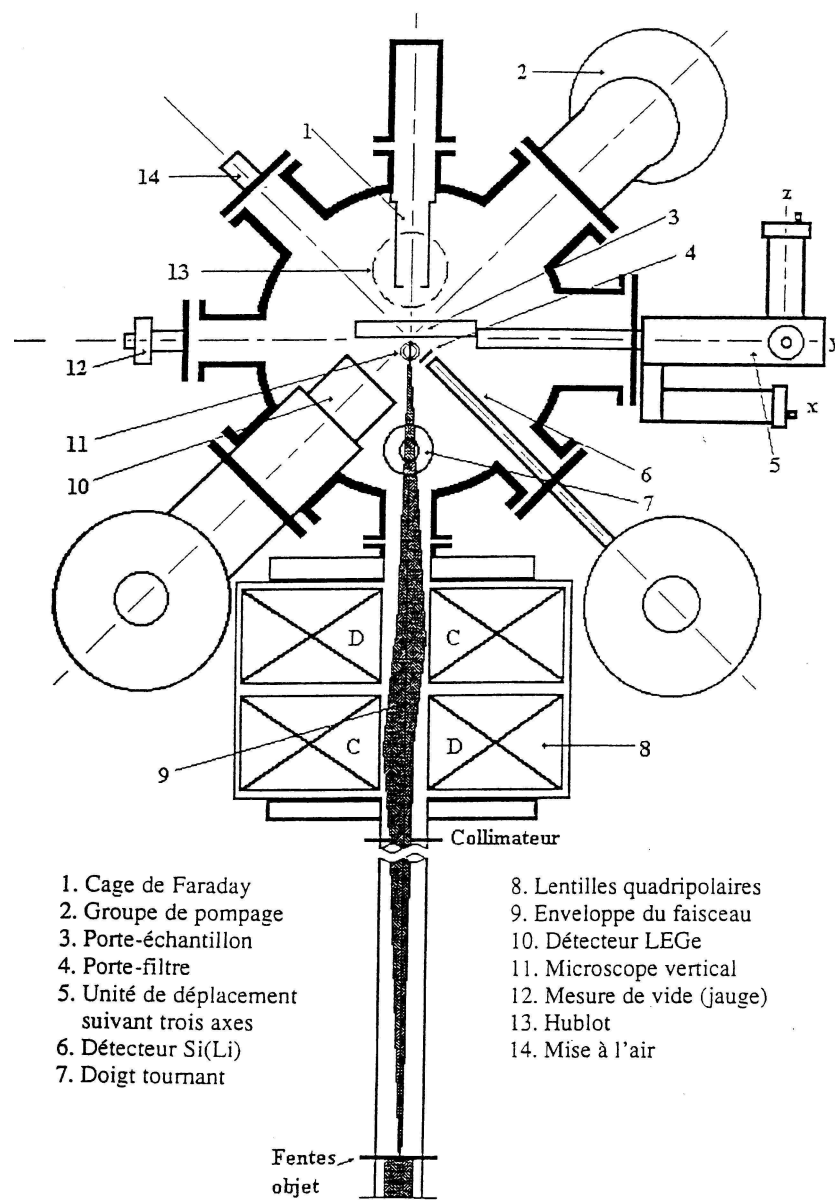


Figure 8 : Exemple de chambre d'analyse

Analyse des résultats et interprétations

1. Description de la méthode d'analyse

Les données à traiter sont sous forme de spectre. Différents logiciels seront utilisés pour dépouiller les résultats tels que DEPRAP qui permet de visionner les spectres PIXE et RBS.

Le détecteur RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) contrairement à PIXE ne mesure pas la quantité de photons X mais celle de protons rétrodiffusés par l'échantillon. En effet, après être sorti du collimateur, le faisceau de protons frappe l'échantillon. Certains de ces protons ne le traversent pas car ils sont repoussés par effet Coulombien par les noyaux des atomes de l'échantillon. Lors du choc proton incident – noyau cible, un transfert d'énergie a lieu. L'énergie du proton rétrodiffusé dépend du type de noyau rencontré lors de la collision. Par conséquent, l'énergie communiquée au proton après rencontre avec un noyau est caractéristique de ce noyau ; ainsi le spectre en énergie RBS renseigne sur les éléments majeurs présents dans la cible, comme le carbone, l'azote, l'oxygène.

Le facteur cinématique K pour un angle θ de détection donné, pour une énergie et une particule initiales incidentes données, établit une relation de proportionnalité entre l'énergie initiale et l'énergie après rétrodiffusion et autorise la détermination des éléments majeurs, principaux diffusants.

$$K = \frac{E_i}{E_0} \quad K = \left(\frac{\sqrt{1 - B_2^2 \sin^2 \theta} + B_2 \cos \theta}{1 + B_2} \right)^2 \quad \text{avec} \quad B_2 = \frac{M_1}{M_2}$$

et $\theta = 135^\circ$, M_1 (proton) = 1 g.mol⁻¹ et M_2 la masse molaire de chacun des éléments de l'échantillon.

Le logiciel DEPRAP, à partir de ces deux spectres, construit une cartographie élémentaire de chacun des éléments présents dans la zone analysée de notre échantillon (*voir figure 15*).

Une première comparaison de ces cartographies permet une étude qualitative des phénomènes physico-chimiques qui ont eu lieu à l'interface liquide physiologique/bioverre. Une interprétation quantitative est aussi réalisée à l'aide des concentrations de chaque élément, mesurée en ppm (parties par million). Pour ce faire, plusieurs logiciels (PCGUP pour PIXE et TRANSPC pour RBS), transforment les extensions de fichier afin d'utiliser le logiciel GUPIX pour le calcul des concentrations.

Le spectre RBS détermine la composition de notre échantillon. En effet, les pics les plus intenses correspondent au carbone et à l'oxygène. Des éléments semi-traces sont également observables (*voir figure 9*).

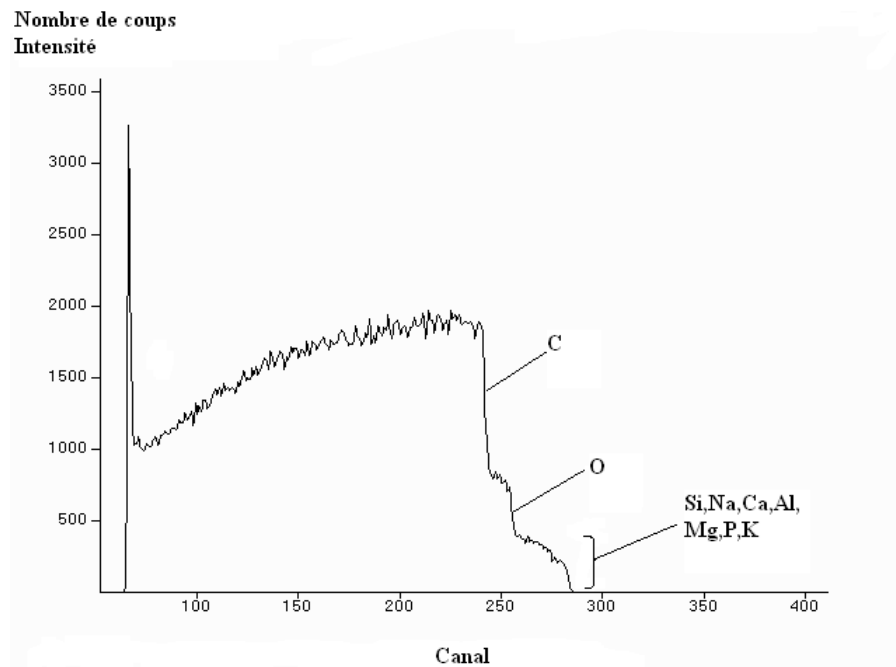


Figure 9 : Spectre RBS obtenu à l'aide du logiciel DEPRAP

Le procédé est semblable pour le spectre PIXE. Les éléments présents dans le bioverre et à l'interface, à $t = 0$ et $t = 30$ jours, sont repérés sur les figures 10, 11, 12.

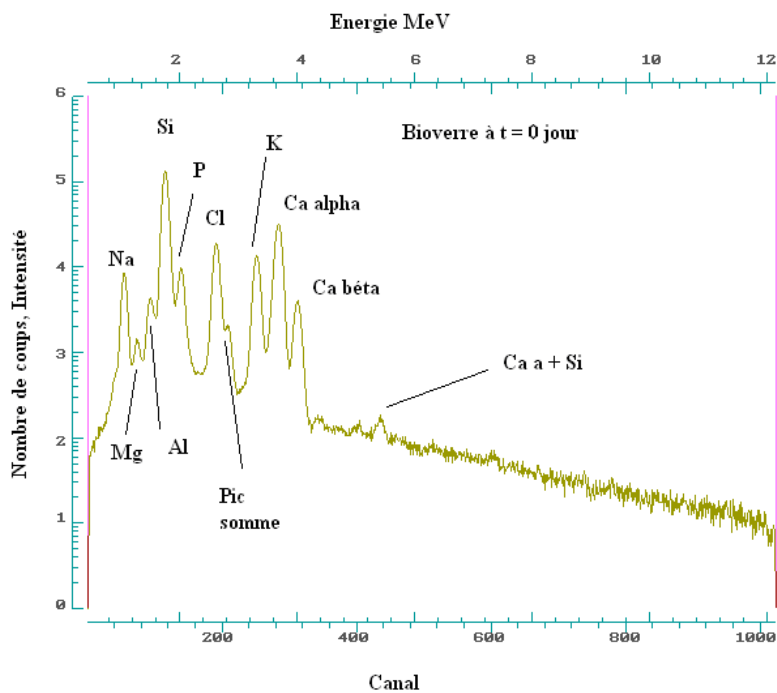


Figure 10 : Spectre PIXE dans le bioverre à $t = 0$ jour

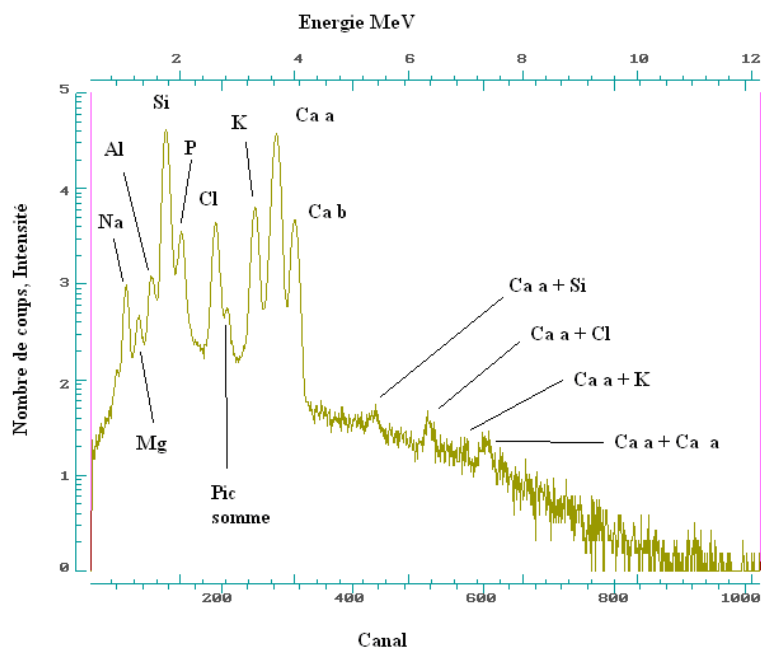


Figure 11 : Spectre PIXE dans le bioverre à t = 30 jours

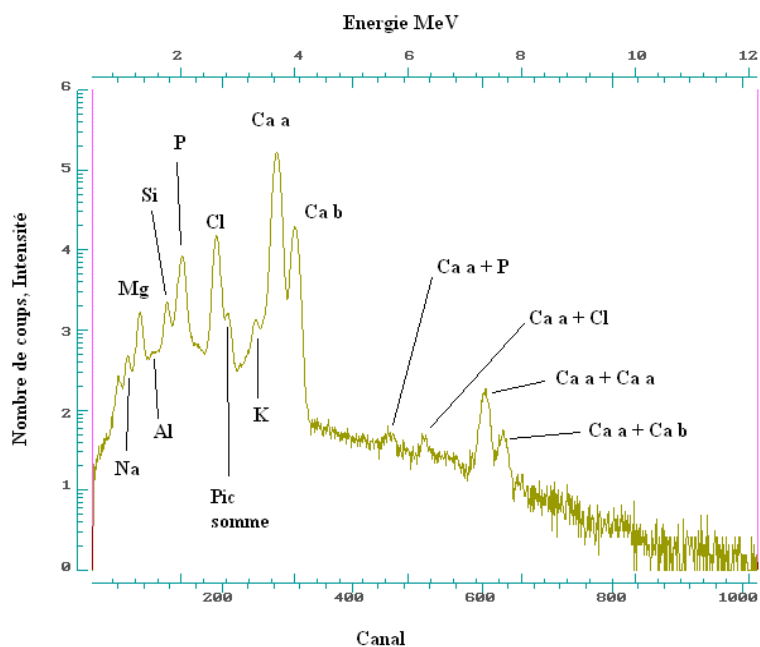


Figure 12 : Spectre PIXE à l'interface à t = 30 jours

Nous avons ensuite calibré les spectres en énergie à l'aide des tables des énergies des photons X et de la formule :

$$E = aC + b \quad \text{avec } E \text{ l'énergie et } C \text{ le canal}$$

Les tables des photons X (voir figure 13) permettent de recenser les éléments présents dans l'échantillon.

Z	Element	K series					L series										M series			Z
		K _{β3}	K _{β1}	K _{α2}	K _{α1}	K _{α2}	L _I series					L _{II} series					L _{III} series			
							L _{γ3}	L _{γ2}	L _{γ1}	L _{γ4}	L _{γ5}	L _{β1}	L _{β2}	L _{β3}	L _{β4}	L _{β5}	L _{α1}	L _{α2}	L _{α3}	
1	H																			1
2	He																			2
3	Li					0.052														3
4	Be					0.110														4
5	B					0.185														5
6	C					0.277														6
7	N					0.392														7
8	O					0.525														8
9	F					0.677														9
10	Ne					0.848														10
11	Na		1.067			1.041														11
12	Mg		1.295			1.253														12
13	Al		1.553		1.486	1.486														13
14	Si		1.829		1.740	1.739														14
15	P		2.136		2.013	2.012														15
16	S		2.464		2.307	2.306														16
17	Cl				2.622	2.620														17
18	Ar		3.190		2.957	2.955														18
19	K		3.589		3.313	3.310						0.262					0.260			19
20	Ca		4.012		3.691	3.687					0.350	0.345	0.306			0.341	0.303			20
21	Sc		4.460		4.090	4.085					0.407	0.400	0.353			0.395	0.348			21
22	Ti		4.931		4.510	4.504					0.460	0.458	0.401			0.452	0.395			22
23	V		5.426		4.951	4.944		0.585			0.520	0.519	0.453			0.511	0.446			23
24	Cr		5.946		5.414	5.405		0.654			0.583	0.583	0.510			0.573	0.500			24
25	Mn		6.489		5.898	5.887		0.721			0.652	0.649	0.567			0.637	0.556			25
26	Fe		7.057		6.403	6.390		0.792			0.721	0.718	0.628			0.705	0.615			26
27	Co		7.648		6.929	6.914		0.866			0.794	0.791	0.694			0.776	0.678			27
28	Ni		8.263		7.477	7.460		0.941			0.872	0.869	0.762			0.851	0.743			28
29	Cu		8.904		8.046	8.026		1.023			0.952	0.950	0.832			0.930	0.811			29
30	Zn		9.570	9.656	8.637	8.614		1.107			1.044	1.034	0.906			1.012	0.884			30
31	Ga	10.259	10.263	10.365	9.250	9.223		1.197			1.134	1.125	0.984			1.098	0.957			31
32	Ge	10.976	10.980	11.099	9.885	9.854	1.294	1.286	1.249	1.218	1.068					1.188	1.036			32
33	As	11.718	11.724	11.862	10.542	10.506		1.368			1.360	1.317	1.155			1.282	1.120			33
34	Se	12.437	12.494	12.650	11.220	11.179		1.490			1.477	1.419	1.244			1.379	1.204			34

Tableau 1: Energies des rayons X caractéristiques
(eV)

Z	Element	K series					L series										M series			Z
		K _{β3}	K _{β1}	K _{α2}	K _{α1}	K _{α2}	L _I series					L _{II} series					L _{III} series			
							L _{γ3}	L _{γ2}	L _{γ1}	L _{γ4}	L _{γ5}	L _{β1}	L _{β2}	L _{β3}	L _{β4}	L _{β5}	L _{α1}	L _{α2}	L _{α3}	
35	Br	13.282	13.289	13.467	11.922	11.876				1.596		1.526	1.339				1.480	1.293		35
36	Kr	14.102	14.110	14.312	12.648	12.596				1.706	1.607	1.636					1.586			36
37	Rb	14.949	14.959	15.183	13.393	13.333				1.826	1.817	1.752	1.542				1.694	1.692	1.482	37
38	Sr	15.822	15.833	16.082	14.363	14.095				1.947	1.936	1.871	1.649				1.806	1.804	1.582	38
39	Y	16.723	16.735	17.013	14.956	14.880				2.072	2.060	1.995	1.761				1.922	1.920	1.685	39
40	Zr	17.651	17.665	17.967	15.772	15.688				2.201	2.187	2.302	2.124	1.876	2.219	2.042	2.040	1.792		40
41	Nb	18.603	18.619	18.949	16.612	16.518				2.334	2.319	2.461	2.257	1.996	2.367	2.166	2.163	1.902		41
42	Mo	19.587	19.605	19.962	17.476	17.371				2.473	2.455	2.623	2.394	2.120	2.518	2.293	2.289	2.015		42
43	Tc	20.595	20.615	21.002	18.364	18.248						2.536				2.424				43
44	Ru	21.631	21.653	22.070	19.276	19.147				2.763	2.741	2.964	2.683	2.382	2.835	2.558	2.554	2.252		44
45	Rh	22.695	22.720	23.169	20.213	20.070				2.915	2.890	3.143	2.834	2.519	3.001	2.696	2.692	2.376		45
46	Pd	23.787	23.815	24.295	21.174	21.017				3.072	3.045	3.328	2.990	2.660	3.171	2.838	2.833	2.503		46
47	Ag	24.907	24.938	25.452	22.159	21.987	3.749			3.234	3.203	3.519	3.150	2.806	3.347	2.984	2.978	2.633		47
48	Cd	26.057	26.091	26.639	23.170	22.980				3.401	3.367	3.716	3.316	2.956	3.528	3.133	3.126	2.767		48
49	In	27.233	27.271	27.856	24.206	23.998				3.572	3.535	3.920	3.487	3.112	3.713	3.286	3.279	2.904		49
50	Sn	28.439	28.481	29.104	25.267	25.040				3.750	3.708	4.130	3.662	3.272	3.904	3.443	3.435	3.044		50
51	Sb	29.674	29.721	30.388	26.355	26.106				3.932	3.886	4.347	3.843	3.436	4.100	3.604	3.595	3.188		51
52	Te	30.939	30.990	31.698	27.468	27.197				4.120	4.069	4.570	4.029	3.605	4.301	3.769	3.758	3.335		52
53	I	32.234	32.289	33.036	28.607	28.312				4.313	4.257	4.800	4.220	3.780	4.507	3.937	3.925	3.484		53
54	Xe	33.556	33.619	34.408	29.774	29.453										4.109				54
55	Cs	34.913	34.981	35.815	30.968	30.620	5.552	4.716	4.649	5.279	4.619	4.141	4.935	4.286	4.272	3.794				55
56	Ba	36.298	36.372	37.251	32.188	31.812	5.808	4.926	4.851	5.530	4.827	4.330	5.156	4.465	4.450	3.953				56
57	La	37.714	37.795	38.723	33.436	33.028	6.073	5.143	5.061	5.788	5.041	4.524	5.383	4.650	4.633	4.124	0.854			57
58	Ce	39.163	39.251	40.226	34.714	34.273	6.340	5.364	5.276	6.051	5.261	4.731	5.612	4.839	4.822	4.287	0.902			58
59	Pr	40.646	40.741	41.767	36.020	35.544	6.615	5.591	5.497	6.321	5.488	4.935	5.849	5.033	5.013	4.452	0.949			59
60	Nd	42.159	42.264	43.327	37.355	36.841	6.900	5.828	5.721	6.601	5.721	5.145	6.088	5.229	5.207	4.632	0.996			60
61	Pm	43.705	43.818	44.929	38.718	38.165				6.070	6.891	5.960			6.338	5.432	5.407			61
62	Sm	45.281	45.405	46.566	40.111	39.516	7.485	6.317	6.195	7.177	6.205	5.588	6.586	5.635	5.607	4.994	1.100			62
63	Eu	46.896	47.030	48.248	41.535	40.895	7.795	6.570	6.438	7.479	6.455	5.816	6.842	5.845	5.816	5.176	1.153			63
64	Gd	48.547	48.688	49.952	42.989	42.302	8.104	6.830	6.686	7.784	6.712	6.049	7.102	6.056	6.024	5.361	1.209			64
65	Tb	50.221	50.374	51.715	44.474	43.737	8.422	7.095	6.939	8.100	6.977	6.283	7.365	6.272	6.237	5.546	1.266			65
66	Dy	51.949	52.110	53.500	45.991	45.200	8.752	7.369	7.203	8.417	7.246	6.533	7.634	6.494	6.457	5.742	1.325			66
67	Ho	53.702	53.868	55.315	47.539	46.692	9.086	7.650	7.470	8.746	7.524	6.787	7.910	6.719	6.679	5.942	1.383			67
68	Er	55.485	55.672	57.204	49.119	48.213	9.429	7.938	7.744	9.087	7.809	7.057	8.188	6.947	6.904	6.152	1.443			68

Tableau 1: Energies des rayons

File:	Sec:	0.	uC:	0.043	nA:	0.000	PUcor:	1.0000				
The last column is a decision on the presence of that element in the spectrum. (A "*" indicates the minimum background was used in the LOD calc).												
Y: present at level of quantization, N: not present at limit of detection												
?: may be present near LOD levels (user must decide) H or uC Corr: 1.00												
Note: Surface element (Layer=-1) concs in ng/cm2 Det Res(eV):149.2												
Layer		H	Yield	Det.	Filter	Chi**2:	7.276 (11.058)				
Element	Area	value	/uC/	Eff.	Trans.	Conc.	%Stat.	%Fit				
Z Sym #	counts	(-4)	ng/cm2	(-3)	(-5)	ng/cm2	Error	Error				
								LOD				
11	NaK	0	93663.0	360	16823	413	100000	8699.9	0.38	0.52	28.7	Y
12	MgK	0	11043.9	360	13488	598	100000	884.4	2.06	2.12	28.1	Y
13	AlK	0	40531.9	360	10017	731	100000	3574.1	0.94	0.95	45.8	Y
14	SiK	0	1449806	360	7814	822	100000	145807.3	0.09	0.32	49.1	Y
15	P K	0	104069	360	5686	752	100000	15727.2	0.47	0.57	83.0	Y
17	ClK	0	159620	360	2068	863	100000	57770.4	0.21	0.50	47.8	Y
19	K K	0	124049	360	1151	920	100000	75656.7	0.26	0.55	136.9	Y
20	CaK	0	290662	360	882.1	937	100000	227079.5	0.20	0.51	336.0	Y
24	CrK	0	0	360	253.9	973	100000	0	0	0	682.4	N
26	FeK	0	94.8	360	142.8	981	100000	437.3	56.19	60.88	457.8	?
27	CoK	0	64.5	360	105.2	984	100000	402.3	76.87	85.41	575.0	?
28	NiK	0	86.9	360	81.89	985	100000	695.5	53.95	60.30	686.3	?

Figure 14 : Exemple de concentrations déterminées à l'aide de GUPIX

L'analyse quantitative de nos échantillons, permet de comparer les teneurs de chaque élément au cours du temps.

Les échantillons de bioverre sont inclus en résine afin de procéder à l'échantillonnage et réaliser des coupes minces d'environ 10 µm.

Ainsi, grâce aux concentrations, nous obtenons les informations quantitatives supplémentaires. Toutefois ces teneurs sont à considérer avec circonspection, puisque la quantité de résine peut varier et modifier les teneurs réelles dans le bioverre.

Les concentrations surfaciques sont converties en ppm grâce à la masse surfacique moyenne.

2. Interprétations des résultats

2. a. Bioactivité du bioverre

Dans la première partie de ce rapport, paragraphe 2. d, les différentes étapes qui ont lieu à l'interface liquide physiologique/bioverre sont rappelées. Ces réactions physico-chimiques sont nécessaires à la création d'une bonne liaison entre l'os et la prothèse par l'intermédiaire du bioverre.

La première étape fait apparaître un échange rapide des ions Na^+ et K^+ avec les ions H^+ et H_3O^+ ; ce qui induit une diminution de la concentration en ions Na^+ et K^+ au cours du temps. D'après la cartographie du Na^+ et du K^+ , nous pouvons observer que cette étape a lieu puisque la concentration passe de 1745.2 ppm à $t = 0$ j, à 194.6 ppm à $t = 30$ j dans le bioverre pour Na^+ et de 15176.4 ppm à $t = 0$ j, à 6933.6 ppm à $t = 30$ j dans le bioverre pour K^+ ; de plus leurs concentrations restent faibles à l'interface.

La seconde étape met en évidence une dissolution des atomes de silicium amenant une réduction de la concentration en Si au cours du temps dans le verre bioactif. La cartographie du Si nous indique une nette diminution, de facteur 3, allant de 29248.4 ppm à $t = 0$ j, à 9056.5 ppm à $t = 30$ j au niveau du bioverre. L'interface n'est théoriquement pas composée de Si, cette caractéristique se retrouve expérimentalement puisque sa concentration n'est ici que de 247.6 ppm.

Dans la dernière étape, une migration de Ca et de P allant du verre bioactif jusqu'à l'interface est observée. Ces éléments proviennent également du liquide physiologique vers l'interface. Une réaction physico-chimique par précipitation entre alors en jeu et entraîne la création d'une couche liante d'apatite composée majoritairement de Ca et de P. Les cartographies du Ca et du P (voir figure 16) illustrent la création de cette couche d'apatite en surface du bioverre. En effet, à $t = 0j$ la concentration en Ca est de 45551.3 ppm dans le bioverre alors qu'elle est de 138776.7 ppm à l'interface à $t = 30j$ et elle est de 50645.2 ppm dans le bioverre. Le cas du phosphore est légèrement différent, nous devrions observer le même comportement, mais les teneurs en P montrent qu'il n'y a pas eu d'augmentation. L'élément P, tout comme la calcium a migré, en partie, au niveau de l'interface sans aucune différence de teneur par rapport au temps $t = 0j$.

Nos mesures se révèlent donc être en accord avec les caractéristiques physico-chimiques des verres bioactifs de type A9.

Sur la page suivante, les cartographies comportent trois parties distinctes car les mesures ont été réalisées au niveau de l'interface liquide physiologique/bioverre.

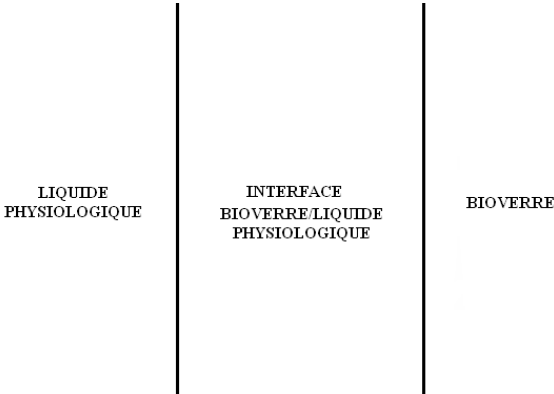
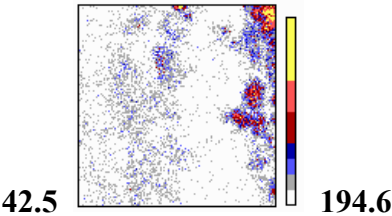
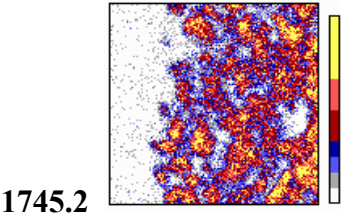


Figure 15 : Répartition des différentes zones sur les cartographies

Toutes les concentrations ci- après sont exprimées en ppm.

B2-3
(bioverre à $t = 0$ jour)

B14-4
(bioverre à $t = 30$ jours)



pe 2 :



pe 3 :

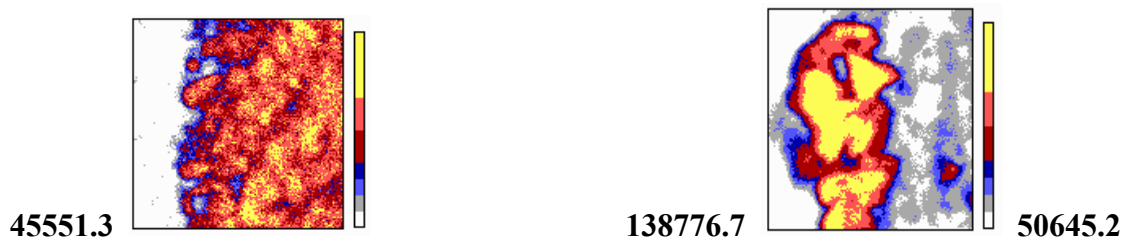


Figure 16 : Cartographie à l'interface liquide physiologique/bioverre à des temps différents

µg/g	Na	Mg	Al	Si	P	cl	K	Ca	Cr	Fe	Co	Ni
B2-3B	1745,2	177,4	716,9	29248,4	3154,8	11588,5	15176,4	45551,3	0	87,7	80,7	139,5
B14-4B	194,6	64,6	201,3	9056,5	1139,7	2674,3	6933,6	50645,2	0	267	0	126,5
B14-4I	42,5	169,2	4,5	247,6	1649,3	5756,9	486,5	138776,7	0	0	0	0

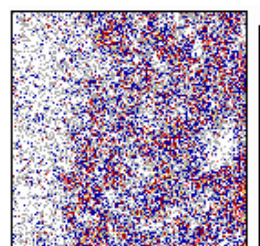
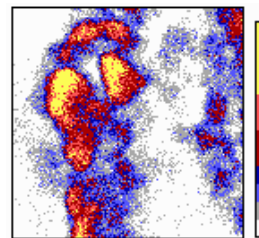
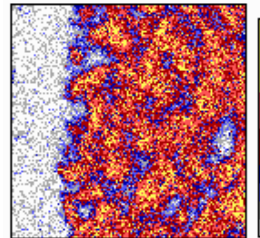
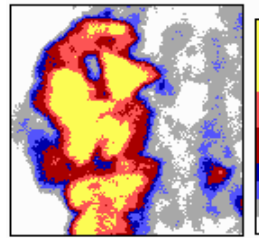
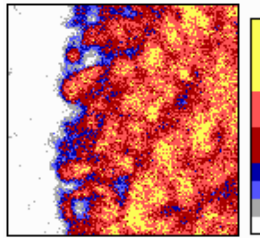
Tableau 1: Concentrations des éléments dans le bioverre et à l'interface en µg/g. Erreur estimée à 10%.

B2-3B bioverre à t = 0 jour
B14-4B bioverre à t = 30 jours
B14-4I interface liquide physiologique/bioverre à t = 30 jours

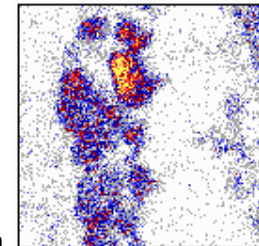
2. b. Rôle du magnésium

B2-3B
(bioverre à t = 0 jour)

B14-4B
(bioverre à t = 30 jours)



177.4 ppm



169.2 ppm

La comparaison de ces cartographies démontre que le magnésium intervient, à l'état de trace, dans la composition des apatites. L'observation de cet élément sur nos cartographies confirme que la PIXE possède une grande sensibilité, puisque le magnésium a une teneur théorique de 1% dans le bioverre, mais également une capacité de détection multi élémentaire. On peut ainsi dire que le magnésium influence la formation et l'évolution de la couche d'apatite [12].

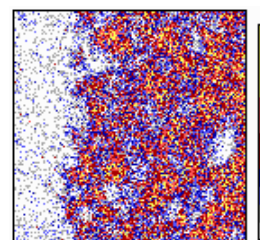
2. c. Influence de l'aluminium

B2-3B

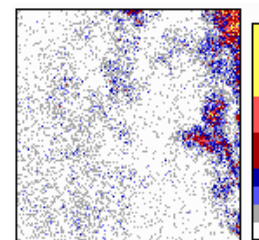
(bioverre à t = 0 jour)

B14-4B

(bioverre à t = 30 jours)



716.9 ppm



201.3 ppm

La présence d'aluminium dans cette cartographie confirme une fois de plus la capacité de la méthode PIXE à détecter les éléments trace, autrement dit présent en quantité infime.

Les schémas ci-dessus nous permettent de dire que, contrairement au magnésium, l'aluminium n'agit pas au niveau de l'apatite mais plutôt au niveau de la dissolution du bioverre. En effet, on peut constater visuellement une diminution de la teneur en aluminium au niveau du bioverre ce qui est confirmé par les concentrations calculées.

L'aluminium a une influence sur la cinétique de résorption du bioverre, il a pour effet de ralentir sa dissolution [7].

Pour les éléments Mg (traces) et Al (traces), ainsi que pour le phosphore et le calcium, l'ordre de grandeurs de leur teneur est sensiblement la même entre $t = 0$ jour et $t = 30$ jours.

Par conséquent, on peut supposer que ces éléments proviennent principalement de la dissolution du bioverre et que le liquide physiologique, qui contient aussi ces éléments, n'a qu'une influence réduite sur l'apport ionique au niveau de l'apatite [13].

Conclusion

L'étude des biomatériaux constitue un domaine pluridisciplinaire, brassant les différentes disciplines scientifiques, qu'il s'agisse de physique des rayonnements, de chimie des procédés ou encore de biologie moléculaire, pour la mise au point d'une nouvelle génération de biomatériaux, capable de se lier avec les tissus receveurs et de former un lien interfacial chimique fort. Les applications sont considérables, particulièrement en ce qui concerne le comblement de défauts osseux et le revêtement de prothèses métalliques en chirurgie orthopédique et dentaire [3].

L'objectif de ce stage est d'étudier les réactions physico-chimiques à l'interface liquide physiologique/verre bioactif. Pour ce faire, il m'a fallu analyser un échantillon de bioverre de type A9. Les différentes réactions mettent en jeu un certain nombre d'atomes et de phénomènes physico-chimiques ; c'est pourquoi il était nécessaire, en premier lieu, de connaître la composition exacte, ainsi que les concentrations de chaque élément de notre verre et leur évolution au cours du temps. Cette étude avait pour objectif de confronter les observations expérimentales aux comportements théoriques des bioverres au contact de liquide physiologique.

Les réactions physico-chimiques mises en évidence confortent une fois de plus le comportement bioactif de ce type de matériau par la fabrication d'une couche phosphocalcique : liaison chimique entre l'os et l'implant.

La méthode de mesure des éléments était la PIXE, associée au RBS.

En outre, ce stage fut l'opportunité de m'initier à la recherche expérimentale en utilisant des méthodes de mesure sensible et multiélémentaire que sont la PIXE et le RBS. La possibilité d'observer la répartition chimique des éléments à l'interface (cartographies PIXE) est un outil efficace d'observation.

Bibliographie

- [1] **Y. Barbotteau, J.L Irigaray, E. Jallot**
Physicochemical characterization of biological glass coating
Surface and Interface Analyses (2003); 35: 450-458
- [2] **V. Chantal, N. Rassuti, C. Baquey, F. Guillot, G. Reach**
Les biomatériaux
Dossier rédigé pour la Fondation pour la Recherche Médicale
- [3] **J.Lao**
Elaboration et caractérisation de verres bioactifs nanostructurés
Laboratoire de Physique Corpusculaire, 63177 Aubière cedex
Rapport de stage, Juin 2004
- [4] **E.Jallot**
Nanoscale Characterization of Biomaterials
Université Blaise Pascal, 63177 Aubière cedex, France
- [5] **V.Brun**
Application de méthodes nucléaires et physico-chimiques d'analyse à l'étude, après implantation, d'un dépôt de bioverre sur un alliage de titane, en vue d'une optimisation de la biocompatibilité et de la fonctionnalité à long terme.
Thèse n° 1108, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, 1997.
- [6] **M.Bouazaoui, B.Capoen, E.Berrier, V.Lam Quang, G Ehrhart, M.Beaugeois**
Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules
Article : silice sol-gel
Université des Sciences et Technologies de Lille
- [7] **C. Gi Choi**
Analyse quantitative par la mini-sonde nucléaire PIXE : applications aux sciences de la Terre
Thèse, Université d'Orléans, le 4 Avril 1996
- [8] **G.Guibert**
Utilisation de la méthode d'analyse PIXE pour la détection de la contamination éventuelle des organes filtres par des implants orthopédiques.
Laboratoire de physique corpusculaire, 63177 Aubière cedex
Rapport de stage, Juin 2001
- [9] **M.L. Giacri-Mauborgne**
Développement d'une bibliothèque de sections efficaces photonucléaires pour CINDER'90 et étude des neutrons retardés.
Thèse, Université de Caen
- [10] **E.Haug**
Article: Proton-electron Bremsstrahlung
EDS Sciences

- [11] **D-J. Gambini, R. Granier**
Manuel pratique de radioprotection
Ed. TEC & DOC Lavoisier, 1997
- [12] **E.Jallot**
Role of magnesium during spontaneous formation of a calcium phosphate layer at the periphery of a bioactive glass coating doped with MgO
Université Blaise Pascal, 63177 Aubière cedex, France
- [13] **E.Jallot**
Nanoscale physicochemical reactions at bioceramics-bone tissue interfaces
Laboratoire de Physique Corpusculaire de Clermont-Ferrand CNRS/IN2P3 UMR 6533
Université Blaise Pascal 63177 Aubière cedex, France
- [14] **P.Tranquilli-Leali, G.Lorini, B.Locardi, M.Verita, C.Gabbi, V.Peruzzini, A.Rota, G.Branchi.**
Ceramics in Surgery
319-330, 1983.